

УДК 535.853

НОВЫЙ МНОГОКАНАЛЬНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН 190-450 НМ

В.А.Лабусов, А.Н.Путьмаков, А.В.Бехтерев*
Институт автоматики и электрометрии СО РАН
Новосибирск
*ООО «ВМК-Оптоэлектроника»
630090, Новосибирск, а/я 376
labusov@vmk.ru

Сообщается о новом многоканальном спектрометре для атомно-эмиссионного спектрального анализа в диапазоне длин волн 190-450 нм. Спектрометр создан на основе вогнутой дифракционной решетки со скомпенсированным астигматизмом и анализатора МАЭС. Приведены результаты исследования характеристик (предела разрешения, светосилы и температурного дрейфа спектральных линий) спектрометра.

Лабусов Владимир Александрович – научный сотрудник Института автоматики и электрометрии СО РАН, технический директор ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Область научных интересов – оптоэлектроника, спектральное приборостроение.

Автор 26 публикаций.

Путьмаков Анатолий Николаевич – ведущий инженер Института автоматики и электрометрии СО РАН, руководитель отдела ввода в эксплуатацию и технического обслуживания ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Область научных интересов – микроэлектроника, спектральное приборостроение.

Автор 20 публикаций.

Бехтерев Алексей Владимирович – руководитель отдела микроэлектроники ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Область научных интересов – микроэлектроника, оптоэлектроника.

Автор 7 публикаций.

В настоящее время в области атомно-эмиссионного спектрального анализа получили распространение многоканальные спектрометры, использующие в качестве систем регистрации спектров многоэлементные твердотельные детекторы излучения (ТДИ) [1]. Сборки линейных ТДИ используют как для создания новых многоканальных спектрометров, так и для замены устаревших систем регистрации (фотопластинок и ФЭУ) спектральных приборов, имеющих в научных и заводских спектральных лабораториях. При этом они могут регистрировать спектры на выходе практически любых оптических систем спектральных приборов, кроме эшелле-спектрометров, рассчитанных на применение матричных (двумерных) ТДИ. Примером таких сборок являются многокристальные сборки линейных ТДИ, входящие в состав анализаторов многоканальных атомно-эмиссионных спектров (далее анализаторы МАЭС) [2, 3]. Однако в ряде случаев оптическая система и конструкция существующих спектрометров ограничивают возможности созданных на их основе многоканальных спектрометров. Проведенный нами анализ оптических схем спектрометров свидетельствует о том, что по

совокупности предъявляемых требований (спектральный диапазон, предел разрешения, светосила) для создания многоканального спектрометра на основе многокристальныхборок из линейных ТДИ в наиболее полной мере подходит оптическая схема Пашена – Рунге на основе вогнутой дифракционной решетки (ВДР). При этом многоканальные спектрометры с характеристиками, превышающими характеристики существующих спектрометров, могут быть созданы путем оптимизации параметров обеих систем: оптической (спектральной) и фотоэлектронной (регистрирующей).

В настоящей статье представлены результаты работы по созданию нового многоканального спектрометра по схеме Пашена – Рунге на основе ВДР и анализатора МАЭС с характеристиками: количество каналов считывания – до 87000, рабочий спектральный диапазон 190-450 нм, предел разрешения ~ 0,012 нм, обратная линейная дисперсия – 0,4 нм/мм. Решение этой задачи обеспечено за счет разработки технологий изготовления многокристальныхборок ТДИ [2] и анализаторов МАЭС [3], создания новой дифракционной решетки со скомпенсированным астигматизмом [4], а также за счет уменьшения температурного дрейфа спектральных линий. Сведения об элементах спектрометра, а также физико-технических решениях, принятых при его реконструировании, приведены ниже.

Спектрометр помещен в негерметичный корпус. Коротковолновая граница его рабочего диапазона определяется пропусканием УФ излучения воздухом и составляет 190 нм. Верхняя граница спектрального диапазона спектрометра составляет 450 нм, поскольку подавляющее большинство аналитических линий не выходит за пределы этой границы. Такой спектральный диапазон при обратной линейной дисперсии 0,4 нм/мм имеет линейный размер 650 мм, что требует выбора больших углов падения излучения на ВДР. Чем больше угол падения, тем сложнее получение высокого качества спектральных линий во всем диапазоне (труднее обеспечить компенсацию астигматизма ВДР). Для уменьшения угла падения входная щель установлена внутри рабочего диапазона (в области 350-390 нм, мало используемой аналитиками).

Многослойные линейки фотодиодов анализаторов МАЭС имеют достаточно высокую чувствительность в УФ области спектра вплоть до 160 нм. Площадь одной фоточувствительной ячейки

составляет 12,5 x 1000 мкм², количество таких ячеек в многокристальной сборке может быть 2580 – 62000 и более, непрерывный участок регистрации спектра составляет 3,3 – 40 см и более. С учетом использования многокристальной сборки в качестве системы регистрации спектрометра вогнутая решетка, как диспергирующий элемент спектрометра, должна удовлетворять следующим требованиям:

- иметь минимально возможный предел разрешения при максимально возможной светосиле в спектральном диапазоне 190–450 нм. Наилучшее соотношение между указанными параметрами достигается при диаметре круга Роуанда, равном 1 м;

- быть профилированной (нарезной) и иметь угол блеска в области спектра 210-220 нм для увеличения интенсивности спектральных линий в коротковолновой области спектрального диапазона;

- астигматизм, обычно наблюдаемый в фокальной плоскости оптических систем с вогнутой дифракционной решеткой, должен быть минимальным. В этом случае потери света, возникающие при фотодетектировании спектральной линии, “увеличенной” за счет астигматизма (в направлении, перпендикулярном направлению дисперсии), приемниками ограниченной высоты (в нашем случае 1 мм), могут быть снижены¹;

- площадь заштрихованной части решетки должна быть максимально возможной. Она выбирается из соображений обеспечения оптимума между светосилой и пределом разрешения и должна быть не менее 50 x 50 мм².

С учетом указанных требований изготовителями были созданы отражательные нарезные ВДР двух типов (ВМК-1 и ВМК-2) со скомпенсированным астигматизмом. Параметры решеток: радиус кривизны – 1 м, частота штрихов – 2400 мм⁻¹, направление угла блеска – 220 нм, угол падения – 26,5°, размер заштрихованной области – 60x50мм². Уменьшение астигматизма в ВДР типа ВМК-1 было достигнуто за счет искривления формы штриха и изменения расстояния между штрихами, а в ВДР типа ВМК-2 – только за счет искривления формы штриха.

Измерение предела разрешения и светосилы спектрометра с ВДР во всем рабочем спектральном диапазоне решетки является трудоемкой задачей. Это обстоятельство потребовало от авторов разработки специальной методики и реали-

¹ Так, например, в спектрометре МФС-8 с классической ВДР при высоте входной щели 2 мм размер спектральной линии по вертикали составляет около 20 мм.

зующей ее установки, схема которой показана на рис. 1. Установка является моделью спектрометра по схеме Пашена – Рунге на основе ВДР и анализатора МАЭС. Состав установки: стабильный источник линейчатого спектра (лампа с полым катодом) со щелью на выходе, юстировочный узел с ВДР и анализатор МАЭС, содержащий 12 фотодиодных линеек, расположенных по окружности с радиусом 0,5 м. Катод лампы ЛТ-6М представлял собой медно-цинковый сплав, газом наполнения была смесь аргона и неона. Выходная щель источника излучения имела ширину 15 мкм и высоту 2 мм. Она одновременно являлась входной щелью спектрометра. Характеристики спектрометра с решетками ВМК-1 и ВМК-2 сравнивали с характеристиками лучших отечественных спектрометров: МФС-8, ДФС-51 (без компенсации астигматизма) и ДФС-458 (с компенсацией астигматизма).

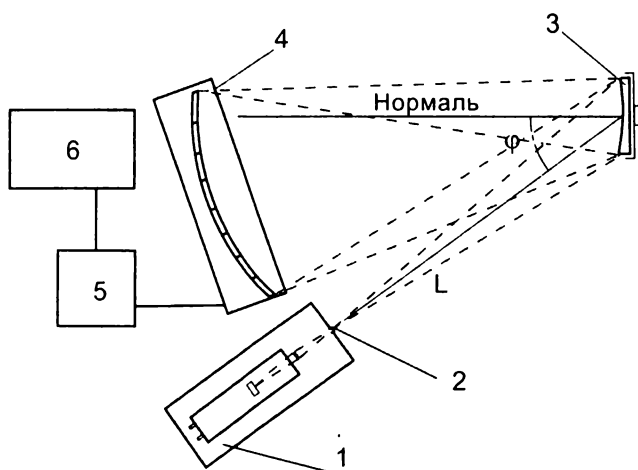


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования характеристик спектрометра с ВДР и анализатором МАЭС: 1 – источник линейчатого спектра со спектральной щелью (2) на выходе, 3 – вогнутая дифракционная решетка (L – передний отрезок, φ – угол падения излучения на решетку), 4 и 5 – многокристальная сборка и блок электронной регистрации анализатора МАЭС соответственно, 6 – компьютер

Процесс измерения предела разрешения и светосилы спектрометра с каждой из пяти ВДР проходит следующие этапы: установка переднего отрезка L (расстояния от входной щели до решетки) и угла падения излучения φ на решетку (см. рис. 1), а также настройка ее и многокристальной сборки для получения наилучшего предела разрешения во всем спектральном диапазоне; идентификация спектральных линий; измерение их ширины (предела разрешения спектрометра) и интенсивности. Регистрация спектра лампы с полым катодом, визуализация спектра, идентификация линий и расчет их парамет-

ров ведется под управлением программы «Атом». Использование стабильного источника света со щелью на выходе позволило провести сравнение интенсивности спектральных линий для различных решеток.

Уточним теперь смысл используемых нами понятий предела разрешения и светосилы спектрометра на основе ВДР и анализатора МАЭС. Предел разрешения характеризуется шириной зарегистрированной ТДИ спектральной линии на полувысоте или способностью различать близкорасположенные линии (например, по критерию Релея [5]). В нашем случае он является сверткой размеров входной щели, разрешения решетки и апертурных характеристик ТДИ. Мерой светосилы спектрометра считается интегральная интенсивность линии, зарегистрированной многоэлементным ТДИ. В отличие от предела разрешения, который может быть измерен в абсолютных единицах – в мкм или в нм, измерение интенсивности спектральной линии в абсолютных единицах является трудной задачей. Поэтому под светосилой спектрометра мы понимали интегральную интенсивность спектральных линий, полученных с разными решетками, по отношению к соответствующим интенсивностям линий решетки МФС-8, т.е. результатом был ответ на вопрос: «Во сколько раз на данной длине волны спектрометр с исследуемой решеткой «светосильнее» спектрометра МФС-8».

На рис. 2 показан участок спектра в окрестности длины волны 334 нм – совокупность близкорасположенных линий, полученный с помощью разных ВДР. Как и следовало ожидать, спектрометры МФС-8 и ДФС-458 (1800 штр/мм) разрешают меньшее количество линий, чем спектрометры с решетками ДФС-51, ВМК-1 и ВМК-2 (2400 штр/мм). Результаты измерения предела разрешения спектрометра иллюстрируются с помощью рис. 3. Оценку предела разрешения проводили по ширине спектральной линии на полувысоте, получаемой на выходе многокристальной сборки. Можно видеть, что предел разрешения спектрометра с решеткой ВМК-2 в окрестности 320 нм несколько больше, чем предел разрешения с решеткой ВМК-1, однако, с уменьшением длины волны он становится меньше пределов разрешения спектрометров с решетками ВМК-1 и ДФС-51. Сравнение созданных ВДР (2400 штр/мм) с ВДР МФС-8 и ДФС-458, имеющих 1800 штр/мм и заведомо большую величину предела разрешения, не проводили.

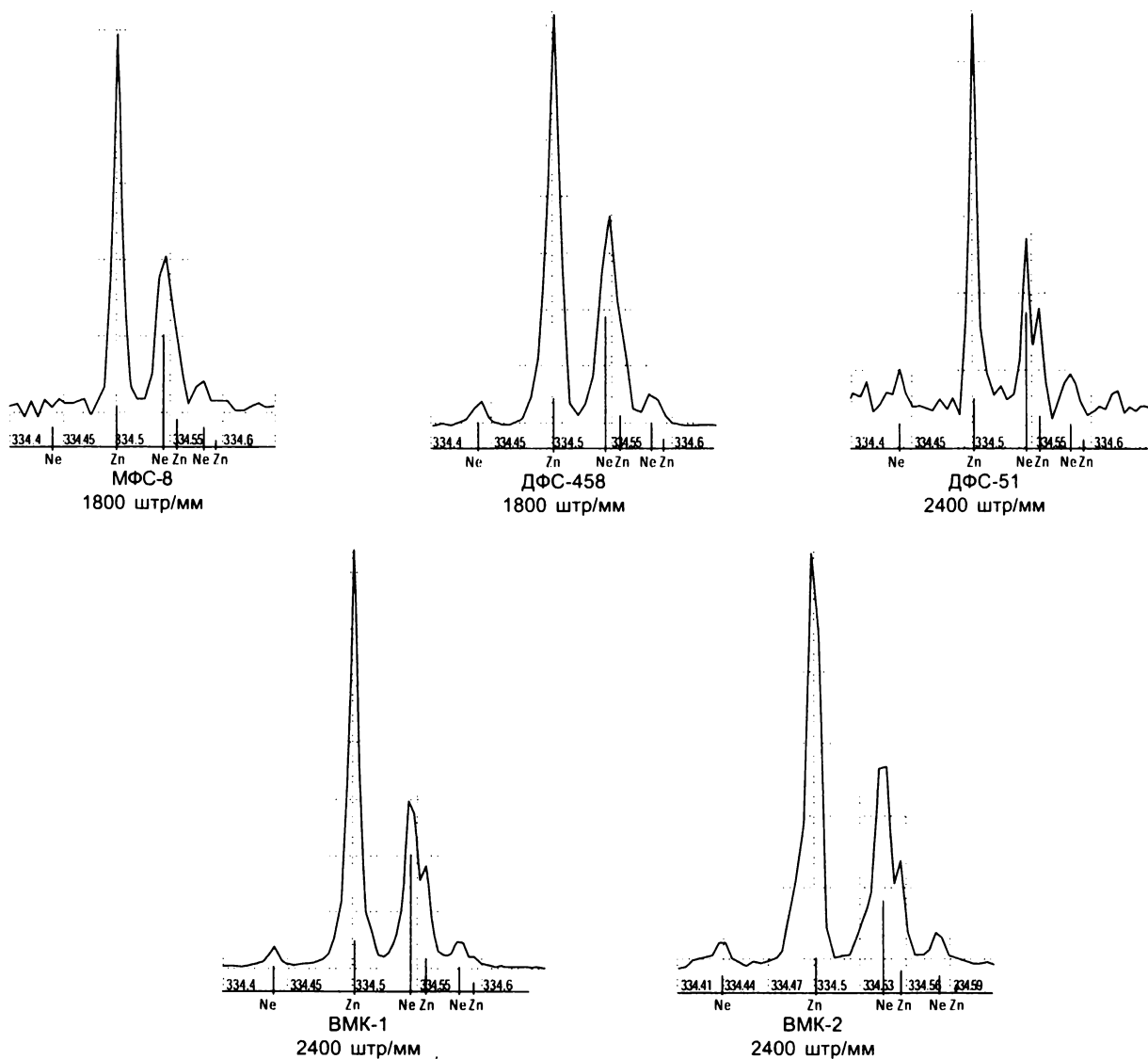


Рис. 2. Участок спектра в окрестности 334 нм, полученный с помощью сравниваемых решеток

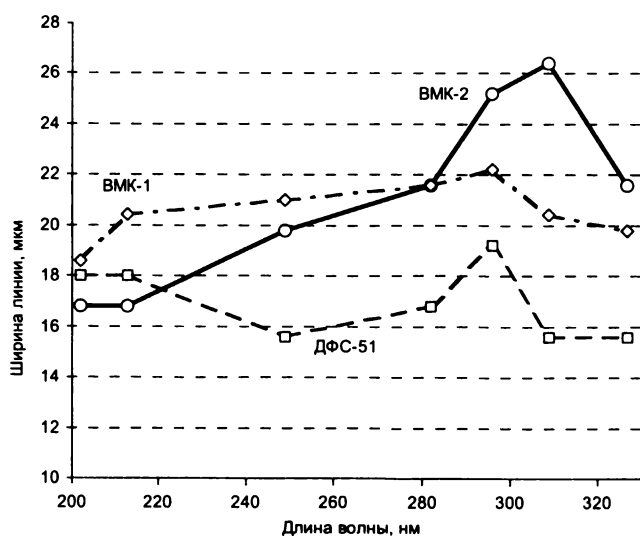


Рис. 3. Графики зависимости предела разрешения спектрометра со сравниваемыми решетками от длины волны

Графики зависимости интенсивности спектральных линий, получаемые с помощью сравни-

ваемых решёток, приведены на рис.4. Значения интенсивности линий приведены в относительных единицах. В качестве нормирующих использованы интенсивности линий, получаемые с помощью спектрометра МФС-8. Можно видеть, что светосила спектрометра на основе решеток со скомпенсированным астигматизмом ДФС-458, ВМК-1 и ВМК-2 превышает светосилу спектрометров с решётками без компенсации астигматизма ДФС-51 и МФС-8. Отметим также, что интенсивность спектральных линий спектрометра с решёткой ВМК-2 в области 200 нм в два раза больше, чем интенсивность линий с решёткой ДФС-458, и в 3.5-4 раза больше, чем с решеткой ВМК-1. В области 330 нм интенсивность линий спектрометра с решёткой ВМК-2 сравнима с интенсивностью линий с решёткой ДФС-458 и в 2 раза больше, чем с решёткой ВМК-1. Так как при измерении астигматизма этих трёх решеток по-

лучены близкие результаты, то меньшая светосила спектрометра с решеткой ВМК-1 связана, по-видимому, с низким качеством поверхности штриха, а ДФС-458 – с нарезкой на большой угол блеска.

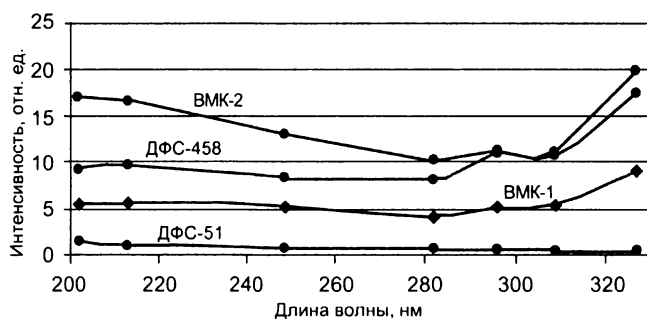


Рис. 4. Графики зависимости нормированной интенсивности спектральных линий спектрометров со сравнимаемыми решетками от длины волны (по отношению к МФС-8)

В целом по результатам исследования характеристик спектрометров можно сделать вывод о том, что трёхкратное увеличение интенсивности линий для спектрометра с решеткой ВМК-2 по сравнению с ВМК-1 влечёт за собой лишь 20% ухудшение предела разрешения в области 330 нм. Однако, поскольку в более коротковолновой области (200 нм) характеристики спектрометра с решеткой ВМК-2 являются лучшими по всем параметрам, то именно она используется в качестве диспергирующего элемента в составе созданного спектрометра.

Важной характеристикой работы спектрометра является дрейф спектральных линий относительно системы регистрации спектров. Основной причиной дрейфа является изменение температуры окружающей среды и, как следствие, изменение размеров элементов спектрометра. Влияние дрейфа спектральных линий на результаты атомно-эмиссионного анализа в нашем случае практически исключено за счет термостабилизации многокристалльныхборок анализатора МАЭС и автоматической коррекции температурного сдвига спектров по 2-3 реперным линиям на сборку. Это позволило с целью уменьшения веса прибора использовать в качестве материала корпуса спектрометра специальный легкий алюминиевый сплав. Температурный сдвиг спектра относительно фотоячеек сборки дополнительно минимизирован за счет специального способа крепления сборки к корпусу спектрометра.

Проведена экспериментальная проверка температурной стабильности спектрометра, изготовленного из алюминиевого сплава. Изменение температуры окружающей среды на 7° осуществляли с помощью кондиционера в течение 13 ча-

сов. Сдвиг измеряли при работе спектрометра в спектральном диапазоне 190-350 нм, регистрируемом многокристалльной сборкой анализатора МАЭС из 12 линеек. На рис.5 приведена зависимость сдвига спектральных линий от длины волны. Значение сдвига для левого края многокристалльной сборки составила 25 мкм, для правого – 5 мкм. В практической работе такой сдвиг спектральных линий легко корректируется средствами программы «Атом» и не сказывается на результатах анализа.

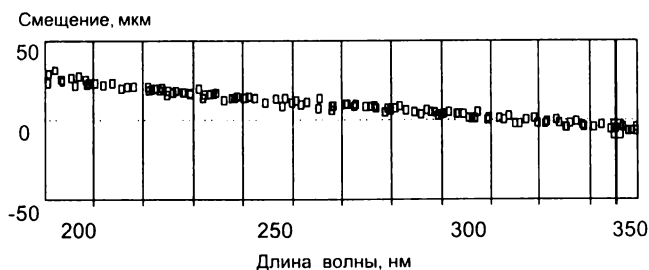


Рис. 5. Зависимость сдвига спектральных линий от длины волны для $\Delta T = 7^\circ \text{C}$

В процессе испытаний спектрометра было показано, что его характеристики по пределу разрешения, спектральному диапазону и обратной линейной дисперсии соответствуют требуемым. Вес спектрометра – около 50 кг. В спектрометре используется анализатор МАЭС с двумя многокристалльными сборками по 12 и 5 линеек (кристаллы расположены по радиусу 500 мм), регистрирующими спектральные диапазоны 190-350 и 390-450 нм, соответственно. Спектр вольфрама, полученный с помощью такого спектрометра при использовании дугового источника возбуждения спектров, приведён на рис.6.

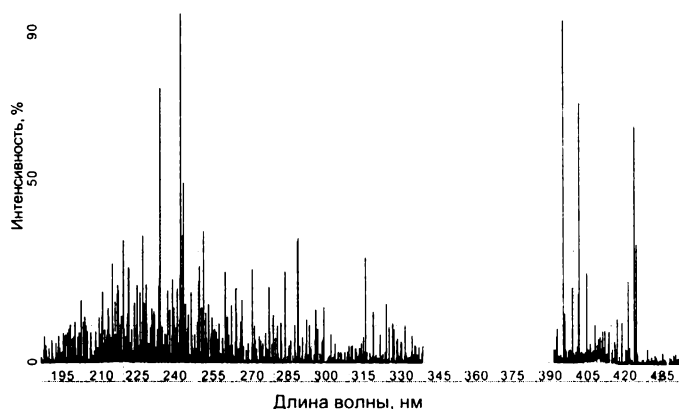


Рис. 6. Обзорный спектр вольфрама

Полученные линии соответствуют спектральным линиям вольфрама из базы данных программы «Атом». Внешний вид спектрометра показан на рис. 7.



Рис. 7. Внешний вид спектрометра в составе комплекса для АЭС анализа

В заключение отметим, что по сравнению с приборами, построенными по той же оптической

схеме (МФС-8 производства ЛОМО, Санкт-Петербург; ДФС-458 – КОМЗ, Казань; Cirus – фирмы Spectro, Германия), новый спектрометр имеет лучшую обратную линейную дисперсию – 0,4 нм/мм и светосилу. Стабильность его метрологических характеристик обеспечивается за счет малого температурного сдвига спектральных линий (менее 4 мкм/°С) и термостабилизации многокристальныхборок ТДИ. Рабочий спектральный диапазон – 190-450 нм регистрируется с пределом разрешения 0,012 нм. Новый многоканальный спектрометр совместно с программой «Атом» расширяет возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа и может быть использован как при рутинном анализе материалов, так и при разработке аналитических методик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелпакова И.Р. Многоэлементные твердотельные детекторы и их использование в атомно-эмиссионном анализе (обзор) / И.Р.Шелпакова, В.Г.Гаранин, В.А.Лабусов // Заводская лаборатория. 1999. №10. С. 3-16
2. Лабусов В.А. Многоэлементные твердотельные детекторы излучения большого размера для атомно-эмиссионного спектрального анализа / В.А.Лабусов, В.И.Попов, А.В.Бехтерев и др. // Аналитика и контроль. 2005. Т.9, № 2. С. 104-109.
3. Лабусов В.А. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки

- атомно-эмиссионных спектров / В.А.Лабусов, В.И.Попов, А.Н.Путьмаков и др. // Аналитика и контроль. 2005. Т.9, №2. С.110-115
4. Лабусов В.А. Исследование характеристик новой дифракционной решетки / В.А.Лабусов, А.В.Михайлов // Материалы IV Межд. симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2003. С.10-12.
5. Зайдель А.Н. Техника и практика спектроскопии / А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский. М.: Наука, 1972. 375 с.

* * * * *

A NEW MULTICHANNEL SPECTROMETER FOR ATOMIC-EMISSION SPECTROMETRY AT 190-450 nm WAVELENGTHS

V.A. Labusov, A.N. Putmakov, A.V. Behterev

A new multichannel spectrometer was developed for atomic-emission spectrometry at 190-450 nm wavelengths. The spectrometer is based on a MAES analyzer and a concave diffractive grating with compensated astigmatism. Results of studying the resolution and luminosity for different concave diffractive gratings are presented. The multichannel spectrometer parameters and spectral lines temperature drifts are studied.